

BaHfO₃ ピンを導入した PLD 法 GdBa₂Cu₃O_{7- δ} 線
材の磁束ピンニング特性

小田部研究室
川端 啓太

平成 24 年 2 月 17 日
電子情報工学科

目次

第1章	序章	1
1.1	はじめに	1
1.2	磁束ピンニング	2
1.3	銅酸化物超伝導体	2
1.4	不可逆磁界	3
1.5	磁束クリープフローモデル	4
1.5.1	磁束クリープ	4
1.5.2	磁束フロー	7
1.5.3	ピン・ポテンシャル	8
1.5.4	磁束クリープ・フローモデル	10
1.5.5	見かけのピンポテンシャル	11
1.6	REBaCuO 超伝導体	12
1.7	人工ピン	13
1.8	中間層作製	13
1.8.1	IBAD 法による薄膜作成	13
1.9	超伝導層作製	14
1.9.1	PLD 法による薄膜作製	14
1.9.2	MOD 法による薄膜作製	14
1.10	本研究の目的	14
第2章	実験	16
2.1	試料	16
2.1.1	試料の作成方法	16
2.1.2	試料加工	16
2.1.3	試料諸元	17

2.2	測定方法	18
2.2.1	SQUID 磁力計による直流磁化測定	18
2.2.2	SQUID 磁力計による磁化緩和測定	19
第 3 章	実験結果	22
3.1	低磁界領域における J_c - B 特性	22
3.2	J_c - B 特性	23
3.3	見かけのピンポテンシャルの磁界依存性	24
3.4	F_p - B 特性	25
第 4 章	解析及び考察	26
4.1	磁束クリープ・フローモデルを用いた解析	26
4.2	BHO ピンと BZO ピンの比較	28
第 5 章	まとめ	29
第 6 章	謝辞	31
	参考文献	32

表目次

2.1	試料諸元	17
4.1	解析により求めたピンニング・パラメータ	26

目次

1.1	各温度における上部臨界磁界 B_{c2} と不可逆磁界曲線	3
1.2	磁束バンドルの位置とエネルギーとの関係	4
1.3	磁束フローでのエネルギー状態	7
1.4	L と超伝導層厚 d の関係による磁束バンドルの体積の模式図	10
2.1	実験で使用した線材の構造と各層厚	17
2.2	四方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と電流が流れる微小幅 dx の帯に囲まれた領域	19
2.3	四方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程 (下) と減磁過程 (上) における磁束密度の空間分布。	20
2.4	測定時の c 軸方向の磁束の分布。	21
3.1	77.3 K における低磁界領域での J_c - B 特性	22
3.2	77.3 K における各試料の J_c - B 特性	23
3.3	20 K における各試料の J_c - B 特性	23
3.4	20 K における各試料の U_0^* の磁界依存性	24
3.5	77.3 K における各試料の F_p - B 特性	25
3.6	20 K における各試料の F_p - B 特性	25
4.1	P1 の 20 K での E - J 特性の実験値と理論値	27
4.2	H1 の 20 K での E - J 特性の実験値と理論値	27
4.3	Z1 の 20 K での E - J 特性の実験値と理論値	27

第 1 章

序章

1.1 はじめに

1908年にオランダの Leiden 大学の Kamerlingh-Onnes が世界で初めてヘリウムの液化に成功し、1911年にそれを用いて極低温における水銀の電気抵抗を調べる過程で、4.2 K を境に電気抵抗が測定不能なほどゼロに近くなることを発見した。この現象を超伝導現象と呼び、ある温度以下で超伝導現象を示す物質を超伝導物質と呼ぶ。その後、様々な超伝導物質が発見され、超伝導現象発現のメカニズムに関する研究が行われてきたが、長い間その発現機構は不透明なままだった。そして、1957年に Bardeen、Cooper、Schrieffer の BCS 理論により超伝導発現機構のが説明されたが、この理論では超伝導体が超伝導状態から常伝導状態に移行する温度 (臨界温度 T_c) が 30 K を超えることはないであろうと考えられていた。しかし、Johannes G. Bednorz と Karl Alex Müller により、酸化物系物質 (La-Ba-Cu-O) で 30 K 級超伝導が発現する可能性が示された。そして、液体窒素の沸点 (77 K) を大きく超えた臨界温度を持つ Y-Ba-Cu-O や Bi-Sr-Ca-Cu-O などの酸化物超伝導体が発見された。

超伝導体は磁気的な振る舞いの違いから、第一種超伝導体と第二種超伝導体に分類される。第一種超伝導体では、臨界温度 T_c 以下の温度で超伝導状態となり、完全反磁性 (Meissner 効果) を示すが、外部の磁界がある値を超えると超伝導状態、Meissner 効果は消失する。このときの磁界を臨界磁界 B_c という。第二種超伝導体では、 T_c 以下の温度で下部臨界磁界 B_{c1} までは Meissner 効果を示し、それを超えると第一種超伝導体とは違い、上部臨界磁界 B_{c2} までは一定の磁束の侵入を許すことで超伝導状態を持続し、そのときの状態を混合状態と呼ぶ。そして、 B_{c2} を超えると超伝導状態は消失する。

1.2 磁束ピンニング

第二種超伝導体の B_{c2} が第一種超伝導体の B_c と比べてその値が高いことから、工業的な応用には主に第二種超伝導体が使用される。第二種超伝導体は混合状態のとき、内部への磁束の侵入のために流れる電流によって磁束線が Lorentz 力 F_L を受ける。この F_L は、超伝導内に流れる電流密度を J 、磁束線の磁束密度を B とすると、 $F_L = J \times B$ と表せる。ここで、 F_L を受けた磁束線が速度 v で動くとき、電磁誘導により電界 $E = B \times v$ が発生する。これは超伝導状態を消失させる原因となるが、実際には F_L を打ち消し、磁束線の運動を止める力が働いており、電界の発生を抑制することで超伝導状態は維持されている。この力をピンニング力と呼び、単位体積あたりのピンニング力をピン力密度 F_p という。このピンニング力を生み出す常伝導析出物や結晶界面、結晶欠陥をピンニングセンターまたはピンと呼ぶ。ここで、 $JB = |J \times B|$ とすると、 $JB \leq F_p$ の範囲においては電界が発生しないため、混合状態下においても電気抵抗なしで電流を流すことが可能となる。この電気抵抗なしで流せる電流密度の最大値を臨界電流密度 J_c といい、 $J_c = F_p/B$ と表すことができる。超伝導の応用に向けては、これら T_c 、 B_{c2} 、 J_c の特性が重要となる。

1.3 銅酸化物超伝導体

現在、工学利用されている超伝導体には、NbTi や Nb₃Sn などの金属系超伝導体がある。しかし、これらは T_c が 10–20 K であるため、冷却にはコストの高い液体ヘリウムを用いなければならない。そこで、 T_c が高く、比較的安価な液体窒素での冷却が可能な銅酸化物超伝導体が近年、金属系超伝導体の代替素材として注目されており、送電ケーブルや高磁界発生超伝導マグネットなどへの応用が期待されている。しかしながら、銅酸化物超伝導体は超伝導層 (CuO₂) と絶縁的なブロック層が交互に積層した構造を持っており、その構造により積層方向 (c 軸) と面方向 (ab 面) で通電特性が大きく異なっている。したがって、電流輸送への利用のためには結晶配向を揃える必要があり、それらは面内配向まで含めた二軸配向である必要がある。また、銅酸化物超伝導体は外部磁界の角度に対して強い異方性を持つ。そのため、外部磁界を c 軸に印加した場合と ab 面に印加した場合は J_c の値が大きく異なる。実用化の際、磁界が様々な方向からかけられる場合、結晶の二軸配向、そして磁界に対する異方性の改善が不可欠である。

1.4 不可逆磁界

第二種超伝導体では、混合状態を形成することで比較的高い温度まで超伝導状態を維持することができる。また、1.1 節で述べたように、Lorentz 力とピン力の釣合いにより電気抵抗なしで流せる電流も外部磁界が上部臨界磁界 B_{c2} に達するまで存在するはずである。ところが実際には、図 1.1 に示すように、熱的な擾乱の影響等により B_{c2} 以下であってもピンニングが有効でなくなり、 J_c は 0 となる。ここでは、ピンニングに起因した超伝導体の磁化の不可逆性も失われ、磁化は可逆となる。この $J_c = 0$ と $J_c \neq 0$ の境の磁界を不可逆磁界 B_i という。また、温度ごとの不可逆磁界の値を繋いだ曲線を不可逆曲線といい、図 1.1 に合わせて示す。この不可逆曲線は $J_c \neq 0$ となる温度、外部磁界の領域を定める。

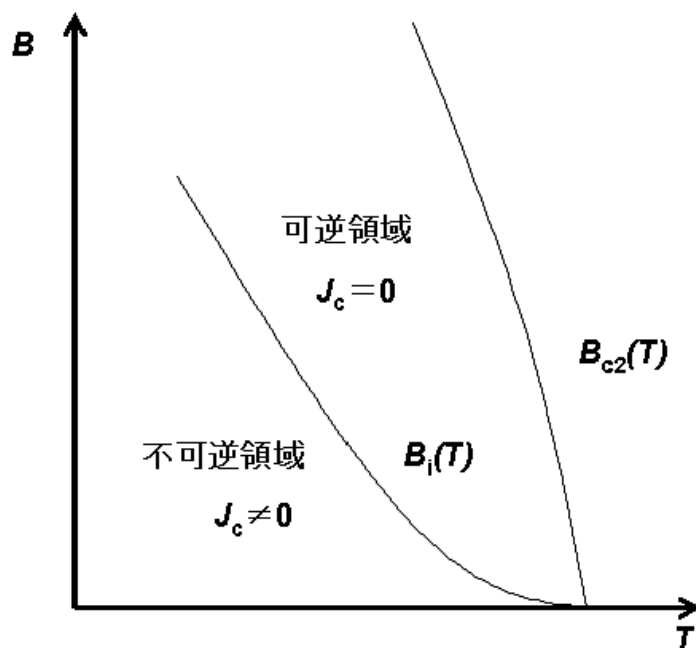


図 1.1 各温度における上部臨界磁界 B_{c2} と不可逆磁界曲線

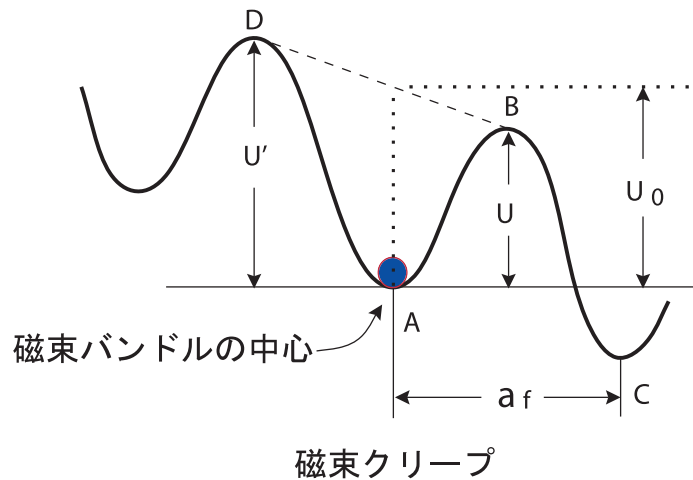


図 1.2 磁束バンドルの位置とエネルギーとの関係

1.5 磁束クリープフローモデル

1.5.1 磁束クリープ

完全反磁性を示し、電気抵抗がない第一種超伝導体においては、超伝導電流は永久電流である。しかしながら、第二種超伝導体での磁束ピンニングに起因する超伝導電流は対数時間とともに減衰する。これはピンでとめられた磁束線が準静的な状態にあり、外部の熱エネルギーなどを受けることでピンから外れて動くからである。このように熱的な擾乱によりピンニングされた磁束線が外れて動くことを磁束クリープという。磁束クリープは高温になるほど顕著となるため、高温で利用される銅酸化物超伝導体では磁束クリープの影響は大きい^[1]。

磁束クリープが生じた際、磁束線は相互作用により一つの集団となってまとまって移動する。この磁束線の集団を磁束バンドルという。磁束クリープの振る舞いを定量的に議論するために、電流が流れている状態で一つの磁束バンドルをピンから移動させることを仮定する。この時の磁束バンドルの変位によるエネルギーの変化は模式的に図 1.2 のように表せる。ただし、磁束バンドルは右向き Lorentz 力を受けていると仮定する。

エネルギーが右下がりになっているのは Lorentz 力の仕事によるものである。図の谷の部分 (点 A、点 C) は磁束バンドルがピン止めされている状態である。磁束バンドルがピン止めされた状態から外れるためには、点 B のエネルギーバリア U 、 U' を越えなければならない。もし熱振動がなければ磁束バンドルが動くことはないため、この図の状態

安定である。

しかし、温度 T においては、熱エネルギー $k_B T$ (k_B は Boltzmann 定数) により、ある確率で磁束バンドルのエネルギーが U を超える。この確率は Arrhenius の式 $\exp(-U/k_B T)$ で与えられる。超伝導体に侵入した磁束線は格子間隔 a_f の格子を組むことから、磁束バンドルが a_f だけ変位すると、ほぼ元の状態に戻ると予想される。よって磁束バンドルがクリープを起こし一度に移動する距離は a_f 程度であると考えられる。したがって磁束バンドルのエネルギーは、ほぼ磁束格子間隔 a_f ので周期的になっていると予想される。ここで、磁束バンドルの熱振動周波数を ν_0 とすると Lorentz 力方向の平均の磁束線の移動速度 v_+ は

$$v_+ = a_f \nu_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (1.1)$$

となる。ただしクリープの際の磁束バンドルの振動周波数 $n\nu_0$ は

$$\nu_0 = \frac{\zeta \rho_f J_{c0}}{2\pi a_f B} \quad (1.2)$$

で与えられる。ここで ζ はピンの種類に依存する定数であり、点状ピンの場合は $\zeta \simeq 2\pi$ 、サイズが a_f 以上の非超伝導粒子の場合は $\zeta = 4$ であることが知られている。また、 ρ_f はフロー比抵抗であり、 J_{c0} はクリープがないと仮定したときの仮想的な臨界電流密度である。Lorentz 力とは逆方向の平均の磁束線の移動速度を考慮して、全体としての平均の磁束線の移動速度 v は

$$v = a_f \nu_0 \left[\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_B T}\right) \right] \quad (1.3)$$

となる。ただし、 U' は Lorentz 力と逆方向の運動に対する場合の活性化エネルギーである。したがって $E = B \times v$ の関係より、生じる電界の大きさは

$$E = B a_f \nu_0 \left[\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_B T}\right) \right] \quad (1.4)$$

となる。すなわち、すなわち、磁束クリープにより超伝導体にこの E の電界が発生し、電気抵抗が生じている。また、 J_{c0} は経験的に

$$J_{c0} = A \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^m B^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^2 \quad (1.5)$$

と表現できる。この A, m, γ はピンニングパラメータと呼ばれるパラメータである。

磁束バンドルの中心位置 x に対するエネルギー変化は一般的に図 1.2 のような正弦関数

的なポテンシャルで近似的に与えられる。このポテンシャルを

$$F(x) = \frac{U_0}{2} \sin(kx) - fx \quad (1.6)$$

と仮定する。ここで、 f は体積 V の磁束バンドルに働く Lorentz 力を表しており、 $f = JBV$ である。 $U_0/2$ はポテンシャルの変化の振幅、 $k = 2\pi/a_f$ は波数である。磁束バンドルが平衡位置にあるときを $x = -x_0$ とおくと、 $x = x_0$ のときエネルギーは極大となる。したがって、それぞれの位置でのエネルギーの変化率は 0 ($F'(x) = 0$) となる。これより

$$x_0 = \frac{a_f}{2\pi} \cos^{-1} \left(\frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \quad (1.7)$$

が求まる。また、エネルギーバリア U は $U = F(x_0) - F(-x_0)$ で与えられ

$$\begin{aligned} U &= U_0 \sin \left[\cos^{-1} \left(\frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \right] - \frac{fa_f}{\pi} \cos^{-1} \left(\frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \\ &= U_0 \left[\left\{ 1 - \left(\frac{2f}{U_0k} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} - \frac{2f}{U_0k} \cos^{-1} \left(\frac{2f}{U_0k} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.8)$$

と表される。ただし、 $\sin(\cos^{-1} x) = \sqrt{1 - x^2}$ を用いた。仮に熱振動がなければ、 $U = 0$ の理想的な臨界状態が達成されるはずである。そのためには、 $2f/U_0k = 2J_{c0}BV/U_0k = 1$ でなければならない。このとき、 $J = J_{c0}$ となるため

$$\frac{2f}{U_0k} = \frac{J}{J_{c0}} \equiv j \quad (1.9)$$

の関係を得られる。この j は規格化電流密度と呼ばれる。これより (1.8) 式は

$$U(j) = U_0[(1 - j^2)^{\frac{1}{2}} - j \cos^{-1} j] \quad (1.10)$$

となる。また、 $k = 2\pi/a_f$ 及び (1.9) 式より

$$U'(j) \simeq U + fa_f = U + \pi U_0 j \quad (1.11)$$

となる。この関係を用いて磁束クリープにより発生する電界の式である (1.4) 式を整理すると

$$E = Ba_f \nu_0 \exp \left(-\frac{U(j)}{k_B T} \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right] \quad (1.12)$$

となる。

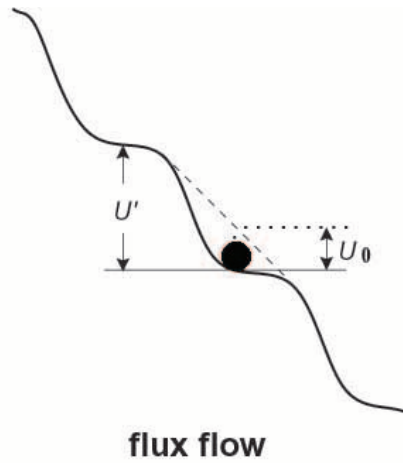


図 1.3 磁束フローでのエネルギー状態

1.5.2 磁束フロー

磁束フローとは、磁束クリープ状態においてさらに電流を流したとき、Lorentz 力がピン力の限界値を超え、すべての磁束線が連続的に移動する状態である。このとき、図 1.2 に示しているポテンシャルの山、谷はなくなり、ポテンシャルは Lorentz 力方向へと傾いた極値を持たない図 1.3 のような曲線となる。

磁束フローによって発生する電界のみを評価するために、磁束クリープの影響がない状態を仮定する。超伝導体に電流が流れ、外部磁界が印加されているときの単位体積あたりの磁束線に働く Lorentz 力は $\mathbf{J} \times \mathbf{B}$ で与えられる。またこれまでに述べたように、磁束線は Lorentz 力と逆向きにピンニング力を受ける。Lorentz 力の方向の単位ベクトルを $\delta = \mathbf{v}/|\mathbf{v}|$ とすると、この釣り合いの式は

$$\mathbf{J} \times \mathbf{B} - \delta F_{p0} = 0 \quad (1.13)$$

となる。ここで、 F_{p0} は磁束クリープがないときのピン力密度である。また、このときの電流密度は磁束クリープの影響がないときの仮想的な電流密度 J_{c0} となることから、 $|\mathbf{J}| = F_{p0}/B = J_{c0}$ の関係が得られる。すなわち、ピンニングによって局所的には臨界電流密度に等しい電流密度で電流が流れており、このようなモデルを臨界状態モデルという。

この状態から更に電流が増加し $J > J_{c0}$ となると、磁束フロー状態となる。磁束フロー

状態では粘性力が働くため、(1.13) 式に粘性力を考慮して

$$\mathbf{J} \times \mathbf{B} - \delta F_{p0} - \frac{B}{\phi_0} \eta \mathbf{v} = 0 \quad (1.14)$$

を得る。ここで、 ϕ_0 は磁束量子であり、 η は粘性係数である。この (1.14) 式を $J_{c0} = F_p/B$ 及び $E = \mathbf{B} \times \mathbf{v}$ の関係を用いて J について解くと

$$J = J_{c0} + \frac{E}{\rho_f} \quad (1.15)$$

となる。ここで、 $\rho_f = B\phi_0/\eta$ はフロー比抵抗である。(1.15) 式を E について整理すると

$$E = \rho_f(J - J_{c0}) \quad (1.16)$$

となり、磁束フローにより発生する電界が求まる。

1.5.3 ピン・ポテンシャル

ピンの持つポテンシャルは磁束クリープによる超伝導電流の緩和率や不可逆曲線を決定する上で重要である。そのピン・ポテンシャルエネルギー U_0 は、単位体積あたりの平均化したピンポテンシャル \hat{U}_0 と磁束バンドルの体積 V を用いて

$$U_0 = \hat{U}_0 V \quad (1.17)$$

と表せる。この \hat{U}_0 は Labusch パラメータ α_L と相互作用距離 d_i を用いて

$$\hat{U}_0 = \frac{1}{2} \alpha_L d_i^2 \quad (1.18)$$

と表せることから、ピン力密度 F_p と

$$\begin{aligned} F_p &= J_{c0} B \\ &= \alpha_L d_i \end{aligned} \quad (1.19)$$

の関係が得られる。ここで、 d_i が、ピンの形状により決定する ζ 、格子間隔 a_f と

$$d_i = \frac{a_f}{\zeta} \quad (1.20)$$

の関係があることから、(1.18) 式を用いて (1.28) 式は

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f V \quad (1.21)$$

と表される^[2]。したがって (1.21) 式より U_0 の値の決定にはピン力の強さだけではなく、磁束バンドルの体積が重要であることがわかる。また a_f は ϕ_0 を用いて $a_f = (2\phi_0/\sqrt{3}B)^{1/2}$ である。

磁束バンドルはある領域内で秩序が保たれた磁束線の集団であり、クラスターとして一緒に運動する。この秩序は単純には磁束格子のピンニング相互作用で与えられ、したがって磁束バンドルのサイズはピンニング相関距離によって与えられる。横方向及び磁束線の長さ（縦）方向のピンニング相関距離をそれぞれ R 、 L とすると、これら R 、 L によって磁束バンドルの体積が決定される。また、磁束バンドルの体積を定めることで、(1.21) 式より理論的な U_0 の値を求めることができる。この磁束バンドルの体積を模式的に表した図を図 1.4 に示す。

横方向のピンニング相関距離 R は磁束格子間距離 a_f 程度かその数倍であると考えられており

$$R = ga_f \quad (1.22)$$

で表す。ここで g^2 は磁束バンドル内の磁束線数であり、この値は磁束クリープ下での J_c が最大になるように決定され

$$g^2 = g_e^2 \left[\frac{5k_B T}{2U_e} \log \left(\frac{Ba_f \nu_0}{E_c} \right) \right]^{\frac{4}{3}} \quad (1.23)$$

が得られる^[3]。ここで、 g_e^2 は完全格子を組んだ際の g^2 の値であり、 U_e は $g^2 = g_e^2$ のときの U_0 の値である。また g_e^2 は

$$g_e^2 = \frac{C_{66}^0}{2\pi J_{c0} B a_f} \quad (1.24)$$

で与えられる。この C_{66}^0 は完全格子の剪断定数であり

$$C_{66}^0 = \frac{B_c^2 B}{4\mu B_{c2}} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}^2} \right) \quad (1.25)$$

である^[3]。ここで、 B_c は熱力学的臨界磁界である。

一方、縦方向のピンニング相関距離 L は弾性理論より

$$L = \left(\frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{B a_f}{\zeta \mu_0 J_{c0}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.26)$$

となる。ここで $C_{44} = B^2/\mu_0$ は磁束線の曲げ歪みに対する弾性定数である。この L は超伝導層が薄い場合には、その厚さ d に制限されることがあり、縦方向のバンドルサイズは $L < d$ と $L > d$ のときでそれぞれ異なる。

$L > d$ の場合、ピンニングは 3 次元ピンニングとなり、図 1.4 に示すように縦方向のバンドルサイズは L となる。したがって、磁束バンドルの体積 V は $V = R^2L$ で与えられ、このとき U_0 は

$$U_0 = \frac{0.835g^2k_B J_{c0}^{1/2}}{\zeta^{3/2}B^{1/4}} \quad (1.27)$$

となる。また $L > d$ の場合は、2 次元ピンニングとなり、縦方向のバンドルサイズは d となる。したがって磁束バンドルの体積は $V = R^2d$ となり、 U_0 は

$$U_0 = \frac{4.23g^2k_B J_{c0}d}{\zeta B^{1/2}} \quad (1.28)$$

となる。ここで、 $(1/2)(2/\sqrt{3})^{7/4}(\phi_0^7/\mu_0^2)^{1/4} \simeq 0.835k_B$ 、 $(1/2)(2/\sqrt{3})^{3/2}\phi_0^{3/2} \simeq 4.23k_B$ の数値的關係を用いた。これは U_0 を熱エネルギー $k_B T$ と関連付けるためである。

1.5.4 磁束クリープ・フローモデル

これまでに述べたように、超伝導体には磁束クリープと磁束フローにより電界が発生する。これら二つの電界を考慮して超伝導体に発生する全体の電界の理論値を計算するモデルが磁束クリープ・フローモデルである。1.5.1 節、1.5.2 節より、磁束クリープによる電界 E_{cp} と磁束フローによる電界 E_{ff} はクリープ状態 ($j \leq 1$) において

$$E_{cr} = Ba_f \nu_0 \exp\left(-\frac{U(j)}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T}\right)\right] \quad (1.29)$$

$$E_{ff} = 0 \quad (1.30)$$

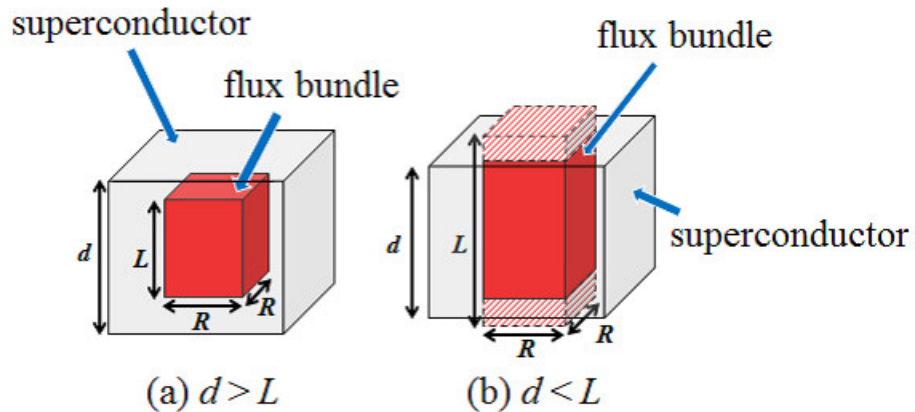


図 1.4 L と超伝導層厚 d の関係による磁束バンドルの体積の模式図

となる。またフロー状態 ($j > 1$) では

$$E_{\text{cr}} = Ba_f \nu_0 \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0}{k_B T} \right) \right] \quad (1.31)$$

$$E_{\text{ff}} = \rho_f (J - J_{c0}) \quad (1.32)$$

となる。これら二つの寄与からなる E' を

$$E' = (E_{\text{cr}}^2 + E_{\text{ff}}^2)^{1/2} \quad (1.33)$$

とおく。

一般に酸化物超伝導体は超伝導体内の不均一さが著しく、また弱結合などの影響もあり、ピン力密度が広く分布すると考えられる。そこで (1.5) 式の中のピン力の強さを表すパラメータである A の分布を

$$f(A) = K \exp \left[-\frac{(\log A - \log A_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.34)$$

で表現する。この K は規格化定数、 σ^2 は分布幅を表すパラメータであり、 A_m は A の最頻値である。この A の分布を考慮して発生する全体の電界は

$$E(J) = \int_0^\infty E' f(A) dA \quad (1.35)$$

となる。この (1.35) 式を計算することで理論的な E - J 特性を得る。

1.5.5 見かけのピンポテンシャル

前節で述べたように、ピンニングによる超伝導電流は磁束クリープにより外部環境が一定であっても、時間経過とともに変化する。実際に超伝導体試料の磁化を長時間にわたり観測すると、対数的に磁化が減少することが知られている。

ここで、大きな超伝導平板 ($0 \leq x \leq 2d$) に対して、磁界を z 軸方向に加えた場合の磁化を考える。対称性により半分 ($0 \leq x \leq d$) のみを考慮すればよい。増磁の場合、クリープによる磁束バンドルの運動は x 軸の正方向、電流は y 軸の正方向である。平均の電流密度を J とすると磁束密度は

$$B = \mu_0 (H_e - Jx) \quad (1.36)$$

であり、超伝導平面 $x = 0$ での電界は Maxwell 方程式よりその平均値 $\langle B \rangle$ を用いて

$$E = \frac{\partial d \langle B \rangle}{\partial t} = -\frac{\mu_0 d^2}{2} \cdot \frac{\partial J}{\partial t} \quad (1.37)$$

となる。これを (1.4) 式の左辺に代入し、 U および U' を J の関数として与えることによって超伝導電流密度の時間的緩和を導くことができる。

まず仮想的な臨界状態に近く、超伝導電流の緩和が小さい場合を考える。このとき $U \ll U'$ であるので、(1.4) 式の第 2 項は無視できる。また U は、 J が大きくなると減少するので展開して $U = U_0^* - sJ$ と置くことにする。ここで、 U_0^* は $J \rightarrow 0$ としたときの見かけのピン・ポテンシャル・エネルギーである。この展開の範囲内で、近似的に $s = U_0^*/J_{c0}$ であり

$$U = U_0^* \left(1 - \frac{J}{J_{c0}} \right) \quad (1.38)$$

と書ける。これにより電流密度の時間変化を記述する式は

$$\frac{\partial J}{\partial t} = -\frac{2Ba_f\nu_0}{\mu_0 d^2} \exp \left[-\frac{U_0^*}{k_B T} \left(1 - \frac{J}{J_{c0}} \right) \right] \quad (1.39)$$

となる。この方程式より、 $t = 0$ で $J = J_{c0}$ という初期条件の下で

$$\frac{J}{J_{c0}} = 1 - \frac{k_B T}{U_0^*} \log \left(\frac{2Ba_f\nu_0 U_0^* t}{\mu_0 d^2 J_{c0} k_B T} + 1 \right) \quad (1.40)$$

を得る。十分な時間の後には上式の対数の中の 1 が無視できる。この対数減衰率

$$-\frac{d}{d(\log t)} \left(\frac{J}{J_{c0}} \right) = \frac{k_B T}{U_0^*} \quad (1.41)$$

から U_0^* を求めることができる。

ここで、磁化の緩和率から求められる U_0^* は、工学的に重要な緩和率ではあるが、実際の U_0 とは異なる値であることに注意が必要である。

また、 U_0^* は超伝導層厚の影響を大きく受けることが知られており^{[4] [5]}、自己磁界中の臨界電流特性が優れた線材でも、高磁界領域において U_0^* が大きく減少してしまう場合がある。

1.6 REBaCuO 超伝導体

銅酸化物超伝導体の 1 つである REBaCuO(REBCO) 超伝導体 (RE:希土類) は優れた磁界依存性を持ち、高温、高磁界下で高い J_c を得られることから、超伝導マグネットなど磁界下での応用利用が期待されている。RE として Gd を用いたものが GdBCO 超伝導体であり、一般にその組成比は $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (δ は酸素欠乏) である。

今回実験に用いた試料は GdBCO 超伝導コート線材である。コート線材とは、異方性改善のため、機械的な加工により結晶の配向を揃えて二軸配向を得るように作製された薄

膜状の線材のことである。REBCO 超伝導体 (RE:希土類) は、超伝導層とブロック層の積層構造であるため、応用のためには物質本来の高い特性を利用するためにコート線材に加工された線材を用いることが多く、高い J_c を持つ線材を作製することが重要となっている。

また、この他に異方性の改善の手法の一つとして、人工的にピンニングセンター (人工ピン) を導入する方法がある。これは人工的なピンを入れることでピンニングの弱い磁界角度 (c 軸方向) 下での F_p を上昇させ、異方性を改善させるというものである。そして近年の研究により、ナノサイズのピンニングセンターを導入することで実際に異方性が改善されることが報告されている。^[6]

1.7 人工ピン

前節で述べたように、銅酸化物超伝導体は人工ピンを導入することでピンニングの弱い磁界角度 (c 軸方向) 下での異方性が改善される。REBCO 超伝導体の人工ピンとしては Y_2BaCuO_3 、 Y_2O_3 、 $BaZrO_3$ (BZO)、 $BaSnO_3$ (BSO) などがあり、これらを成膜過程で生成させることでピンを導入する。今回の試料は PLD(Pulsed Laser Deposition) 法で成膜されていることから、ピンがナノロッド状に成長する。これにより c 軸方向のピン力が大幅に向上されることで超伝送線材の J_c の改善に寄与する。他の代表的な製法としては MOD(Metal Organic Deposition) 法があり、この製法ではナノ粒子状のピンが形成される。なお、これらの製法についてはそれぞれ 1.9.1、1.9.2 節で述べる。本実験では国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所 (ISTEC-SRL) によって新たに応用が期待されている Hf(ハフニウム) を用いた $BaHfO_3$ ピンを導入した PLD 法 GdBCO コート線材を使用した。

1.8 中間層作製

1.8.1 IBAD 法による薄膜作成

IBAD(Ion Beam Assisted Deposition) 法はフジクラで開発された配向中間層を成膜する技術である^[7]。REBCO 超伝導体において結晶粒間の大きな超伝導電流を得るためには二軸配向化が必要である。この技術では基板に対して特定の角度で Ar^+ イオンビームを照射しながらスパッタ蒸着により成膜することで結晶にある秩序を与え、無配向基板上でも二軸配向した中間層を作ることができる。

IBAD 法で MgO_2 を蒸着することで、高配向の中間層を比較的高速に成膜でき、またその上に CeO_2 を成膜することで自己配向により劇的に配向度が向上する。したがって、IBAD 法は長尺な線材を高速、低コストで作製するのに不可欠な技術となっている。

1.9 超伝導層作製

1.9.1 PLD 法による薄膜作製

PLD(Pulsed Laser Deposition) 法は真空チャンバー内のターゲットにパルスレーザーを断続的に照射し、その表面を急激に加熱し光化学反応を起こさせることで成分を爆発的に気化させ、飛散した分子をターゲットと対向して配置した基板の上に堆積させることによって薄膜を得る手法である。今回のターゲットに GdBCO と各ピンの混合物の塊を用いた。PLD 法で作製された試料は、基板に配向性を導入したものをを用いることでその上に二軸配向した超伝導層を成膜できる。PLD 法によって作製された超伝導体はナノロッド状のピンを形成し、MOD 法と比べて c 軸方向において高い J_c 特性を示す。

1.9.2 MOD 法による薄膜作製

MOD(Metal Organic Deposition) 法は、有機金属化合物を前駆体として水蒸気雰囲気中で熱処理を行うことで超伝導層を成膜する方法である。例として有機金属化合物の三フッ化酢酸塩 (TFA) を原料に用いた有機酸塩熱分解法があり、出発原料溶液に人工ピンの原料を加えたものを基板に塗布し、仮焼、本焼の熱処理によって成膜を行う。

この MOD 法は、PLD 法に比べ作製した線材の c 軸方向での J_c 特性の向上は劣るが、気相プロセスに比べて高速な成膜が可能であり、作製設備にも比較的安価な装置を用いることから低コスト化が期待できるプロセスである。

1.10 本研究の目的

GdBCO 超伝導コート線材は高温、高磁界下で高い臨界電流密度 J_c を持つために、電気エネルギーを磁気エネルギーとして貯蔵する Superconducting Magnetic Energy Storage/超伝導磁気エネルギー貯蔵システム (SMES) における高磁界下 (約 10 T) での応用が期待されている。しかしながら、実用化には、異方性を小さくするために $B \parallel ab$ における J_c を向上させることが必要なため、BZO、BSO といった人工ピンの導入が研究されてきた。

これまでの研究で、人工ピンを導入することで人工ピンなしの線材と比べて J_c の磁場依存性が向上することがわかっている。しかしながら、 T_c の劣化による自己磁場での J_c の減少、また、低温領域でピンがあまり作用しないという問題点があるため、応用には人工ピンの更なる改善が必要とされている。本研究では、膜厚方向のナノロッド配向が類似しており、他の人工ピンより膜厚依存性が高く、新たに注目されている人工ピンである BHO ピンを導入した GdBCO コート線材について、SQUID を用いて J_c を測定し、同条件で作製された他の試料 (人工ピンなし、BZO ピン導入) と比較することでその特性の向上を評価し、その結果について磁束クリープフローモデルを用いて解析を行い、超伝導層厚が臨界電流特性に与える影響をより明確にすることを目的とする。

第2章

実験

2.1 試料

本研究で用いた試料は国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所 (ISTEC-SRL) で作製された $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (GdBCO) コート線材である。試料の作製方法について以下に示す。

2.1.1 試料の作成方法

本実験で使用した試料では、基板として Hastelloy を用い、中間層として IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法で MgO を製膜し、その上に PLD (Pulsed Laser Deposition) 法により CeO_2 を成膜している。そしてこれらの中間層の上に同じく PLD 法で超伝導層 GdBCO を成膜し、最後に保護膜として Ag を成膜している。つまり、上から $\text{Ag}/\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{PLD-CeO}_2/\text{IBAD-MgO}/\text{Hastelloy}$ のコート線材となっている。実験に用いた線材の構造を図 2.1 に示す。

2.1.2 試料加工

コート線材からダイヤモンドカッターを用い、SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) 磁力計での測定用サンプルを切り出した。ダイヤモンドカッターにより、切断面付近で超伝導層の破壊が起きていると考えられる。そのため、切り出す試料の4辺全てをダイヤモンドカッターによる切断面とし、切り出すサンプルの大きさを縦横それぞれ 2 mm 程度に統一して切り出すことで、サンプル間の切断によるダメージの差を最小とするよう加工した。

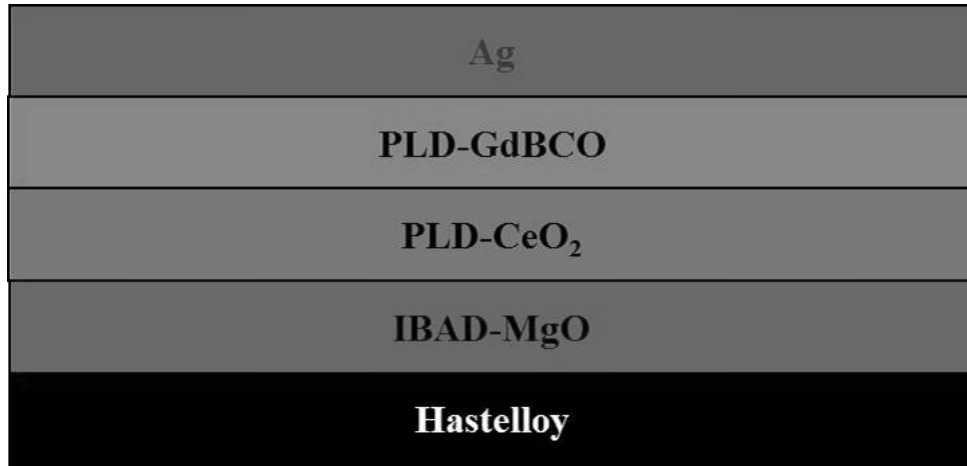


図 2.1 実験で使用した線材の構造と各層厚

2.1.3 試料諸元

今回の実験で使用した試料の諸元を表 2.1 に示す。測定した試料は、人工ピンなしの試料、人工ピンとして BHO ピンを導入した試料、BZO ピンを導入した試料の三種類である。また、厚膜化が測定結果に及ぼす影響を調べるために約 1.0[μm]、約 2.5[μm] の二種類の膜厚で測定を行った。補正定数 G の説明は 2.2.2 節で示す。

表 2.1 試料諸元

試料	Process	Thickness $d[\mu\text{m}]$	$T_c[\text{K}]$	補正定数 G
P1	GdBCO	1.1	90.7	1.00×10^{-3}
H1	GdBCO+BHO(3.5mol%)	1.0	90.5	7.75×10^{-4}
Z1	GdBCO+BZO(3.5mol%)	1.1	89.2	8.56×10^{-4}
P2	GdBCO	2.6	91.4	2.03×10^{-3}
H2	GdBCO+BHO(3.5mol%)	2.5	89.7	1.99×10^{-3}
Z2	GdBCO+BZO(3.5mol%)	2.4	89.8	2.37×10^{-3}

2.2 測定方法

2.2.1 SQUID 磁力計による直流磁化測定

直流磁化測定では、ある一定温度で試料の広い面に垂直すなわち c 軸に平行に外部磁界をまず負方向に印加し、0 T から 7 T まで増磁し、7 T から 0 T まで減磁して直流磁化を測定することにより、ヒステリシス曲線を得る。最初により外部磁界を負方向に印加するのは、測定を開始する 0 T の時点で磁化をメジャー曲線に乗せるためである。ある磁界におけるヒステリシスの幅 $\Delta M[\text{emu}]$ が臨界電流密度に比例する事から、このヒステリシス曲線から測定温度下における臨界電流密度の外部磁界依存性 (J_c - B) が求まる。

ここで長さ l 、幅 w の平板状超伝導体 ($l > w$) の試料の広い面に垂直に磁界を加えた場合について考える。試料に座標を設け、試料の幅方向を x 軸、長さ方向を y 軸、広い面に垂直な方向を z 軸とし、試料の中心を原点とする。四方向から試料へ磁束が侵入し、これを遮蔽する電流は、臨界電流密度が等方的ならば、Bean モデルを仮定すると図 2.2 の斜線部分を通る環状電流となる。この微小幅 dx に流れる微小電流を dI_c とする。この細かい電流路の z 軸方向のサイズを dz とすると $dI_c = J_c dx dz$ である。さらに幅 dx の帯に囲まれた領域の面積を S とすると、 S は x のみの関数と表され

$$\begin{aligned} S &= 4x \left(x + \frac{l-w}{2} \right) \\ &= 4x^2 + 2x(l-w) \end{aligned} \quad (2.1)$$

となる。

また、この微小電流により発生する磁気モーメントは $dm = S dI_c$ となる。これより試料全体の磁気モーメントは

$$\begin{aligned} m &= \int dm \\ &= \int \int S(x) J_c dx dz \\ &= J_c d \int S(x) dx \end{aligned} \quad (2.2)$$

となる。ただし、 d は磁界の方向の試料の厚みである。これを計算すると

$$m = \frac{J_c w^2}{12} (3l - w) d \quad (2.3)$$

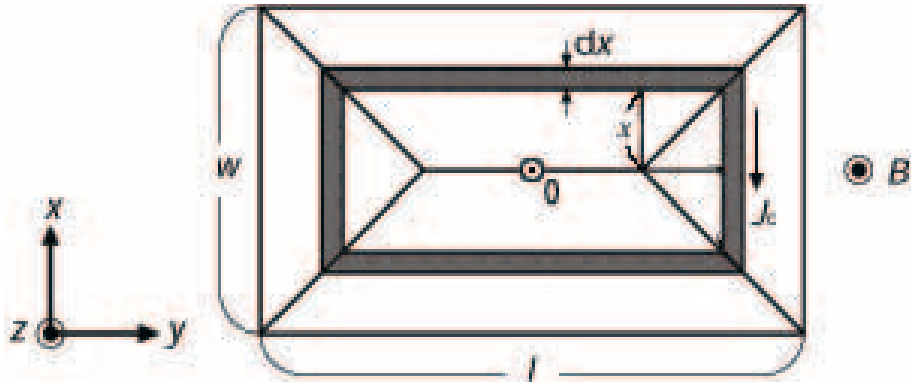


図 2.2 四方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と電流が流れる微小幅 dx の帯に囲まれた領域

となる。図 2.3 の下半分は増磁過程の磁束密度の空間分布で上半分は減磁過程の磁束密度の空間分布となっている。

したがって超伝導体の磁化のヒステリシスの幅 ΔM に相当する磁気モーメント Δm は、式 (2.3) より

$$\Delta m = \frac{J_c w^2}{12} (3l - w) d \quad (2.4)$$

となる。したがって磁化のヒステリシスは Δm を超伝導体の体積で割って

$$\Delta M = \frac{J_c w}{12l} (3l - w) \quad (2.5)$$

となり、臨界電流密度は

$$J_c = \frac{6l}{w(3l - w)} \Delta M \quad (2.6)$$

から評価される。なお、SQUID 磁力計から得られる磁化の測定値は [emu] であるので、これを SI 単位系に換算するために以下の式を用いた。

$$\Delta M[\text{A/m}] = \Delta M[\text{emu}] \times 10^3 \quad (2.7)$$

2.2.2 SQUID 磁力計による磁化緩和測定

一方磁化緩和測定では、試料に対して十分大きな磁界を加え、それから目的とする磁界まで下げる。これは試料に磁束を十分トラップさせた臨界状態にするためである。この操作により試料は内部の磁束を保とうとして永久的に一定の遮蔽電流を流し続けようとする。しかしながら、実際には時間に対して対数的に遮蔽電流の減衰が起きる。この遮蔽電

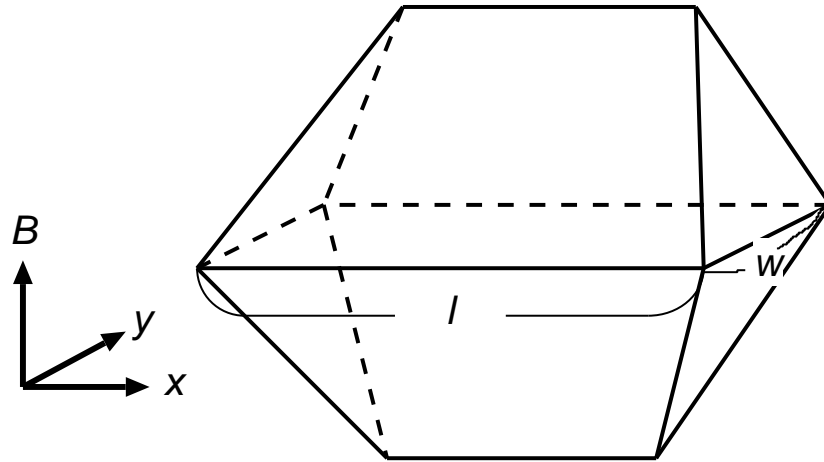


図 2.3 四方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程 (下) と減磁過程 (上) における磁束密度の空間分布。

流は磁化から求めることができ、また Maxwell の方程式と磁化の時間変化から電界を求めることができる。以上のことから、磁化の緩和測定から E - J 曲線を得ることができる。ここでの電界領域は約 $1.0 \times 10^{-8} \text{V/m}$ 以下の超低電界領域である。

まず、電流密度 J は、式 (2.3) より、

$$J = \frac{12m}{w^2 d(3l - w)} \quad (2.8)$$

となる。

ここで試料の形状が磁界方向に沿って無限に長い場合を考える。四方向から磁束が侵入した場合、試料内の磁束の分布は図 2.4 のようになっており、このとき試料に侵入した磁束 Φ は

$$\Phi = wlB_e + \frac{\mu_0 m}{d} \quad (2.9)$$

で表される。

一方、Faraday の法則により、 d が w や l よりも十分大きい場合試料内の電界 E は、

$$E = -\frac{1}{2(l+w)} \cdot \frac{d\Phi}{dt} \quad (2.10)$$

で表される。

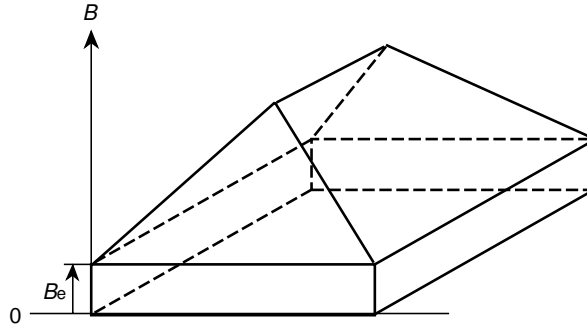


図 2.4 測定時の c 軸方向の磁束の分布。

しかしながら、今回用いている試料は磁界の方向に対しても薄いため、このままでは E が過大評価されてしまう。そのため、この形状の影響を考慮しその補正係数を G とすると、式 (2.9)、式 (2.10) 式より電界 E は次のように表すことができる。

$$E = -\frac{\mu_0 G}{2d(l+w)} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (2.11)$$

この補正係数 G は、近似的に直径 d のワイヤーからつくった直径 l の一巻きのコイルによる自己インダクタンス $L_1 = (\mu_0 l / 2) \log(8l/d)$ と厚さ d 、直径 l の長い中空円柱の自己インダクタンス $L_2 = \pi \mu_0 l^2 / 4d$ の比で与えられ、 $G = L_1 / L_2$ を見積もることができる。以上、式 (2.8)、式 (2.11) を用いて SQUID 磁力計による磁化の緩和測定より E - J 曲線が評価できる。

第3章

実験結果

3.1 低磁界領域における J_c - B 特性

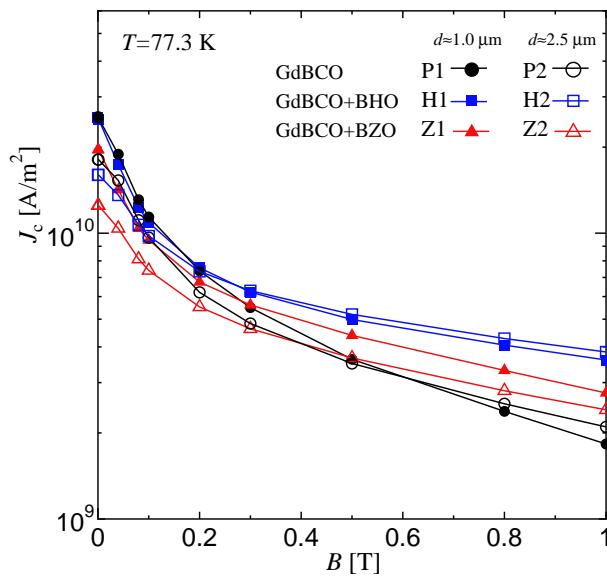


図 3.1 77.3 K における低磁界領域での J_c - B 特性

図 3.1 に、77.3 K での低磁界における J_c - B 特性の測定結果を示す。0 T では厚い試料、薄い試料ともに、BHO 試料の J_c はピン無し試料の J_c に近い値となっている。このことから、BHO ピンは BZO ピンと比べて導入による J_c の劣化が小さいことがわかる。そして、0.3 T 以上の磁界領域では、BHO 試料と BZO 試料の J_c はどちらもピン無しの試料より大きく、人工ピンが磁界下で有効に作用していることがわかる。また、BHO、ピ

ン無し試料において、磁界が上がるにつれて、厚い試料が薄い試料より高い J_c の値をとるようになる。これは、1.5.3 節で述べたように磁界の増加によって縦方向のバンドルサイズが試料の薄い試料の厚さ d を越えて二次元ピンニングへと移行したために、三次元ピンニングを維持している厚い試料の J_c が相対的に高くなったためである。BZO 試料については次節に示す 3.2 からわかるように、3T 付近から同様に厚い試料の J_c が薄い試料の J_c を上回っている。これは、Z2 が他の試料と比べて違う特性を示しているためであり、その原因としては試料の超伝導層の劣化が考えられる。

3.2 J_c - B 特性

20, 77.3 K での各試料の J_c - B 特性を、図 3.2, 図 3.3 に示す。まず 77.3 K における J_c - B 特性だが、BHO 試料は他の試料と比べて最も優れた J_c の磁界依存性を示しており、磁界が 2 T 以上の領域においては BZO 試料の 2 倍以上高い J_c を持つ。さらに、BZO 試料は超伝導層の厚さが増加しても J_c の磁界依存性に大きな変化は見られないが、BHO 試料では超伝導層厚の増加により J_c の磁界依存性が大きく向上しており、H2 は $J_c = 1.0 \times 10^8$ A/m² の基準で定義した不可逆磁界が約 5.1 T だった。

次に、20 K における J_c - B 特性だが、BHO 試料は測定した全ての磁界領域で最も高い J_c を示しており、20 K でも BHO ピンが有効に作用していることが分かる。BZO 試料でもピン導入による J_c の向上が確認できるが、高磁界下では BHO 試料の J_c は BZO

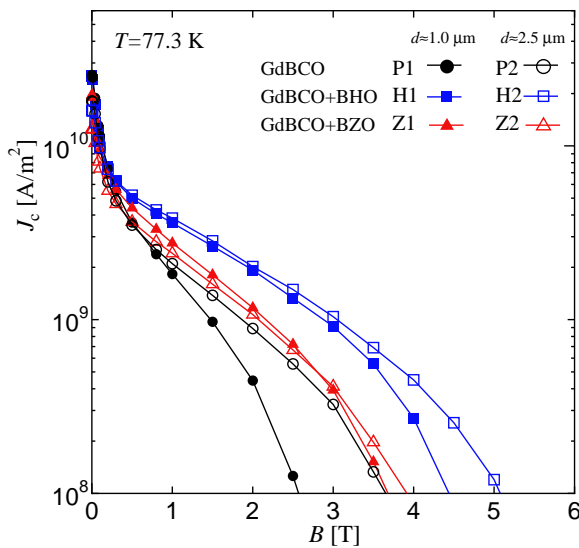


図 3.2 77.3 K における各試料の J_c - B 特性

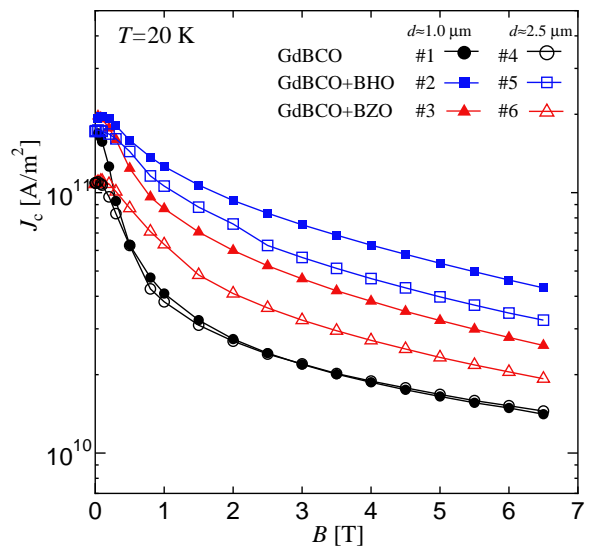


図 3.3 20 K における各試料の J_c - B 特性

試料の J_c より 1.5 倍程度高い。厚膜化による影響を見ると、全ての磁界下で厚い試料の J_c の方が薄い試料の J_c より小さい。これは、1.5.1 節で述べたように、77.3 K と違って 20 K では熱的な攪乱による磁束クリープが生じにくくピン力が強く働くため、測定した磁界範囲では 2 次元ピンニングへの移行が起こらないためであると考えられる。したがって、より高磁界下では 2 次元ピンニングへの移行により、厚い試料の J_c が薄い試料の J_c より大きくなることが予想される。

3.3 見かけのピンポテンシャルの磁界依存性

SMES は超伝導コイル自身が磁界を発生させるため、 U_0^* の磁界依存性が重要になってくる。今回は各試料について、SMES の利用温度下として考えられる 20 K における 1–6 T の磁界領域での磁化緩和測定を行い、(1.41) 式を用いて U_0^* をの磁界依存性を求めた。まず、結果を図 3.4 に示す。

図 3.4 より、低磁界においては BHO 試料よりもピン無し試料のほうが高い U_0^* を持つが、磁界が増加するにつれてピン無し試料の U_0^* は急激に減少しており、4 T より高磁界においては BHO 試料の U_0^* が最も高い値を維持している。また、BHO 試料は 4 T において U_0^* のピークを持つ。BZO ピンを導入した試料は 2 T にピークを持つが、その値は BHO ピンを導入した試料よりもその値は低い。H2 の U_0^* は測定した範囲では H1 の値

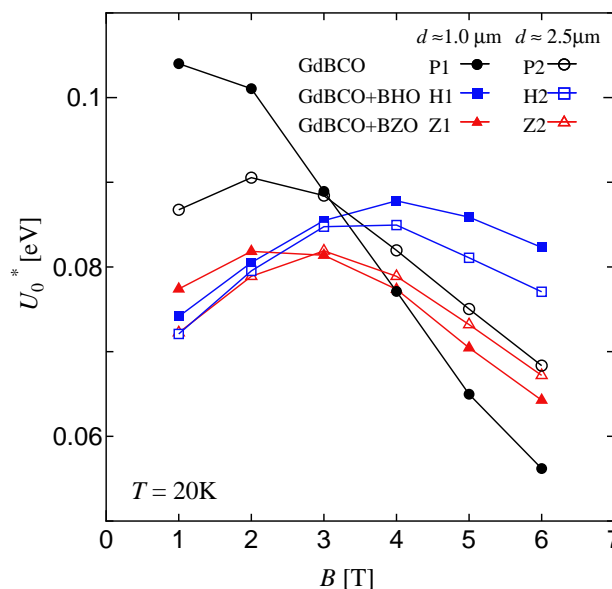


図 3.4 20 K における各試料の U_0^* の磁界依存性

より低い、より高い磁界では他の試料同様に H1 よりも H2 の値が高くなると考えられる。このことから、BHO のピンは低温領域においても良く作用しており、また、3.2 章で述べたように高い J_c を持つため、SMES の応用に適していると考えられる。

3.4 F_p - B 特性

各試料について、20 K, 77.3 K における F_p - B 特性の測定結果を示す。図 3.5 に 77.3 K における F_p - B 特性の測定結果を示す。BHO 試料のピン力密度の最大値はピン無しや BZO 試料より高く、その値は 4 GN/m^3 を超えていることが確認できる。また、図 3.6 に 20 K における F_p - B 特性の測定結果を示す。ピン力密度の最大値は 20 K においても他の試料と比べて BHO 試料の F_p が最も高く、H1 において測定範囲内でその値は 280 GN/m^3 を超えている。以上の結果より、BHO は BZO と比べて強力に作用するピンであることが分かる。

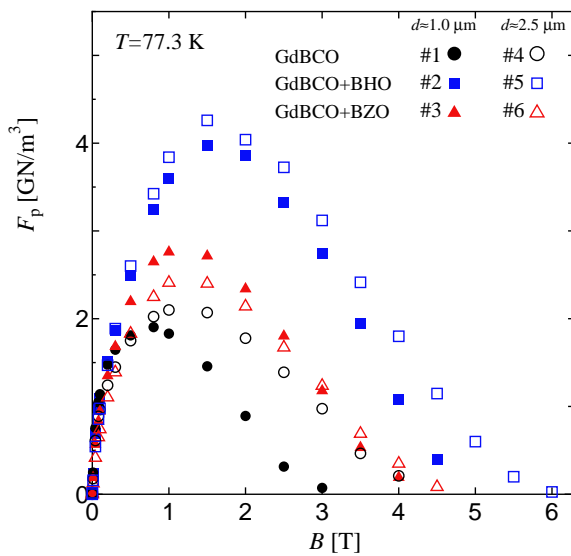


図 3.5 77.3 K における各試料の F_p - B 特性

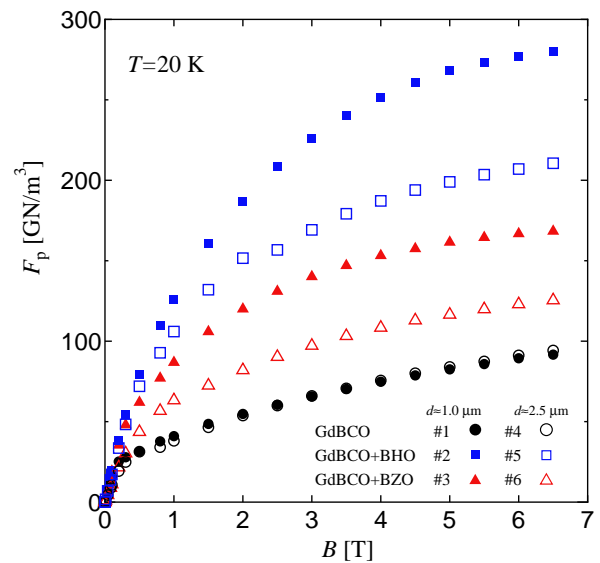


図 3.6 20 K における各試料の F_p - B 特性

第4章

解析及び考察

4.1 磁束クリープ・フローモデルを用いた解析

実験結果に対して理論的な考察を行うために、ここではピンカの分布を考慮したクリープ・フローモデルを用いた解析を行った。厚い試料は3.1節で述べたように、BZO試料の超伝導層が劣化している可能性があるため、解析には薄い試料を用いた。今回は、ピンカの最頻値 A_m 、ピンカの分布 σ^2 、ピンカの磁界依存性 γ 、磁束バンドルサイズ g^2 をピンニング・パラメータとして、磁化緩和の結果から (2.8) 式および (2.11) 式を用いて導出した 20 K での E - J 特性の実験値に理論値が一致するよう、フィッティングすることによってパラメータを抽出した。なお、今回の解析は 20 K のみなので、ピンカの温度依存性 m は 2.0 に固定した。得られたピンニング・パラメータを表 4.1、そして、実験値と解析により求めた理論値の比較を図 4.1–4.3 に示す。なお、図はポイントが実験値、ラインが理論値となっている。

表 4.1 解析により求めたピンニング・パラメータ

試料	A_m	σ^2	γ	g^2
P1	2.58×10^{11}	8.4×10^{-3}	2.40×10^{-1}	1.0
H1	6.85×10^{11}	7.0×10^{-3}	5.64×10^{-1}	1.0
Z1	4.69×10^{11}	7.0×10^{-3}	3.45×10^{-1}	1.0

まず、 A_m の値について、H1 は他の試料と比べて最も高い値を示している。このことから人工ピンの導入によってピンカが向上していることがわかる。次に、 σ^2 の値について、人工ピンを導入した H1, Z1 と比べて P1 の値が増加している。これは、P1 が構造

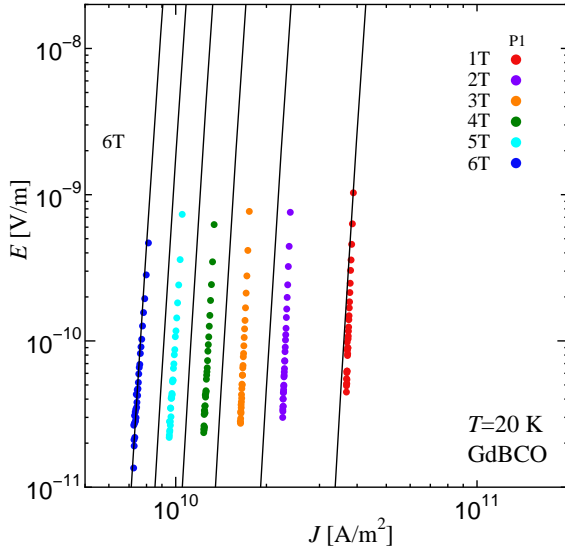


図 4.1 P1 の 20 K での E - J 特性の実験値と理論値

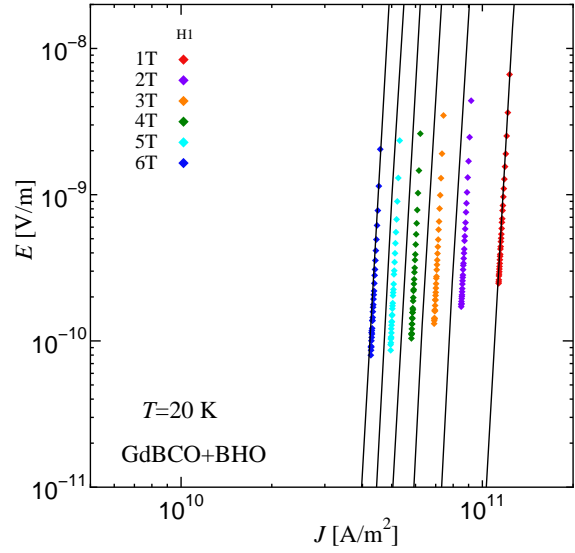


図 4.2 H1 の 20 K での E - J 特性の実験値と理論値

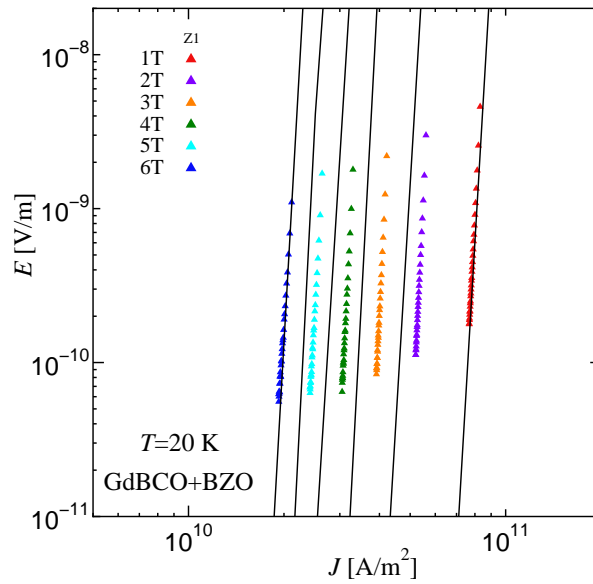


図 4.3 Z1 の 20 K での E - J 特性の実験値と理論値

の欠陥など様々なピンの要因を持っているためであると考えられる。 γ の値については、H1 の値が最も高くなっている。このことから H1 の高磁界における磁界依存性が高いことがわかる。 g^2 については違いが見られなかったため、磁束バンドルサイズについてはどの試料も大きな差はないと言える。

4.2 BHO ピンと BZO ピンの比較

3.4 節の結果から、BHO ピンは BZO ピンと比べて強力に作用するピンニングセンターであることが分かったので、ここではその違いについて議論する。今回、BHO と BZO の添加量はどちらも 3.5 mol% で同じである。超伝導層の厚い試料では、生成した c 軸が基板鉛直方向に対して傾斜した GdBCO 結晶の影響があるので、この影響を避けるため以下では薄い試料についてのみ議論する。

BHO 試料の T_c はピン無しの試料より 0.2 K 低く、BZO 試料より 1.3 K 高い。0 T において、ピン無し試料と比較して BZO 試料は J_c の明確な劣化が確認されたが、BHO 試料の J_c はほとんど劣化していなかった。この J_c の値は T_c の値と関係していると考えられる。高分解能な TEM(Transmission Electron Microscope) を用いて観察した断面での c 軸方向における人工ピンと GdBCO 組織との間の格子ミスマッチは、BHO は 5.9%、BZO は 6.5% であった。このミスマッチの差が T_c の差異を生んでいると考えられる。しかしながら BHO 試料と BZO 試料の J_c の差は、単純に T_c の差で説明するには大きすぎる。他の原因としては、人工ピンのサイズや密度の違いがあるが、これは約 1.7 T のマッチング磁界以上でのみ J_c に影響を与えられ^{[8] [9]}。しかしながら、ピンサイズや密度の影響が小さい低磁界領域での J_c にも大きな違いが生じていることから、このような構造上の違いも主な原因ではない。

ここで、ピンニングポテンシャルに着目すると、前述したように BHO ピンは格子ミスマッチが小さいことから、周囲のひずみが小さく、超伝導組織とピンの間のピンニングポテンシャルは急激に変化していると考えられる。一方で、BZO ピンの周囲にはひずみが広く、ピンニングポテンシャルは緩やかに変化していると考えられる。それゆえ、BHO 試料においては、ピンニングポテンシャルの急激な変化によって生じるピン力が結果的に大きくなっていると考えられる。一方で、BZO 試料では、ピンニングポテンシャルは緩やかに変化し、ピン力は小さくなると考えられる。したがって、このような人工ピン周囲のひずみの違いによるピンニングポテンシャルの空間的な変化が、臨界電流特性を決定しているものと考えられる。

第5章

まとめ

本実験では、BHO ピンの磁束ピンニング特性と、その膜厚依存性を調査するために、ピン無し、BHO ピン入り、BZO ピン入りの GdBCO 線材の J_c - B 特性と磁化緩和特性を測定し、各特性についての評価を行った。

測定の結果、77.3 K において BHO 試料の J_c は他の二種類の試料と比べて、高磁界下でも非常に高い値を示した。特に、H2 の J_c は高磁界下で H1 より高く、優れた磁界依存性を示した。これは H1 が印加磁界の増加によって二次元ピンニングへと移行し、三次元ピンニングを維持している H2 の J_c が相対的に高くなったためである。また、0 T における J_c は、BHO 試料は厚い試料、薄い試料共に BZO と比べてピン無し試料に近い値が得られ、導入による J_c の劣化が小さいことがわかった。

20 K における J_c - B 特性では、BHO 試料は測定した全ての磁界領域で最も高い J_c を示しており、低温領域で有効に BHO ピンが作用していることがわかった。また、今回測定した磁界範囲では 2 次元ピンニングへの移行が起こらなかったため、全ての磁界下で厚い試料の J_c の方が薄い試料の J_c より小さかった。

20 K での U_0^* - B 特性では、BHO 試料は相対的に高い磁界である 4 T 付近にピークを持ち、 U_0^* 値は高磁界下でも高いままであった。このことから、BHO のピンニングセンターは低温領域において良く作用しており、また、前述したように 20 K において高い J_c - B 特性を持つため、SMES の応用に期待ができる。

F_p - B 特性では、77.3, 20 K のどちらにおいても BHO 試料がもっとも高いピン力密度を持ち、BZO 試料と比べて強力に作用するピンニングセンターであることがわかった。

解析では薄い試料について、20 K での E - J グラフのフィッティングを行い、ピンニング・パラメーターの理論値を求めた。BHO 試料は他の試料に比べて A_m , γ の値が高く、優れたピンニング特性を持つことがわかった。 BHO ピンと BZO ピンの比較について

は、BHO ピンの格子ミスマッチは BZO ピンと比べて小さいことから、ピン周囲のひずみが小さく、超伝導組織とピンとの間のピンニングポテンシャルが BZO ピンよりも急激に変化していることが考えられる。この急激なポテンシャルの変化によって生じるピン力が結果的に大きくなり、この違いが臨界電流密度の違いを引き起こしているのではないかと考えられる。

第6章

謝辞

本研究を行うにあたり、多大なる御指導、御助力を賜りました松下照男名誉教授に深く感謝いたします。また、様々な助言や指導、御協力をして頂いた小田部荘司教授、木内勝准教授に深く感謝いたします。また、試料を提供して下さいました ISTECSRL の皆様に深く感謝いたします。最後に、永水隼人さんをはじめ、公私共に色々と御世話になりました小田部・木内研究室の皆様に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] K. Yamafuji, T. Fujiyoshi, K. Toko and T.Matsushita: *Physica C* **159** (1989) 743
- [2] 大和 秀好 修士論文 (1998)
- [3] T. Matsushita, *Physica C* **217** (1993) 461
- [4] 野中 俊宏 卒業論文 (2009)
- [5] 高橋 祐治 卒業論文 (2009)
- [6] M. Miura, *at al.*: *Applied Physics Express* **2** (2009) 023002
- [7] 五十嵐ほか : RE123 薄膜超電導線材, フジクラ技報 第 115 号, p.46-54, (2008)
- [8] T. Matsushita, M. Kiuchi, T. Haraguchi, T. Imada, K. Okamura, S. Okayasu, S. Uchida, J. Shimoyama, K. Kishio, *Supercond. Sci. Technol.*, **19**, 200–205 (2006).
- [9] M. Namba, S. Awaji, K. Watanabe, T. Nojima, S. Okayasu, *Physica C*, **468**, 1652–1655 (2008).